

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.10.2004

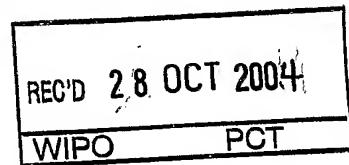
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月 5日
Date of Application:

出願番号 特願2004-029266
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-029266]

出願人 日立化成工業株式会社
Applicant(s):

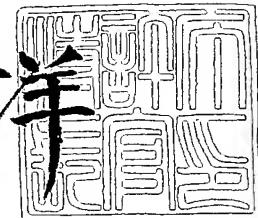


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-3085991

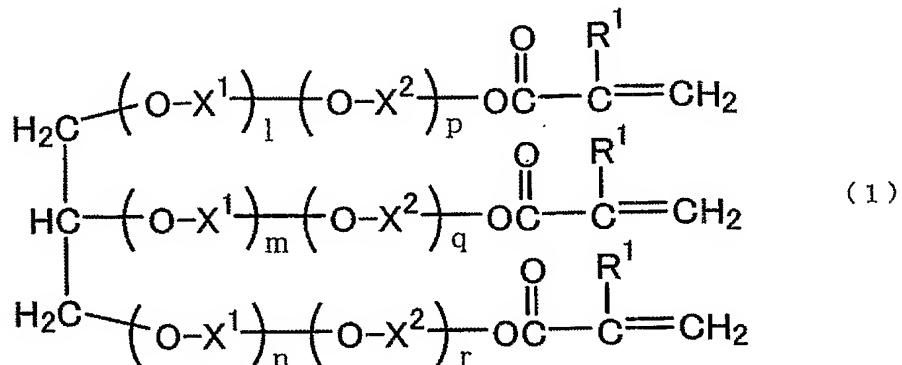
【書類名】 特許願
【整理番号】 NT03P1182
【提出日】 平成16年 2月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03F 7/004
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
【氏名】 石川 力
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
【氏名】 渡辺 満明
【特許出願人】
【識別番号】 000004455
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100068504
【弁理士】
【氏名又は名称】 小川 勝男
【電話番号】 03-3537-1621
【選任した代理人】
【識別番号】 100086656
【弁理士】
【氏名又は名称】 田中 恭助
【電話番号】 03-3537-1621
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 081423
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一般式(1)で表される化合物を必須成分として含む光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのX¹及び3つのX²は各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示し、同一鎖上にあるX¹とX²は互いに異なるアルキレン基であり、1、m、n、p、q及びrは、各々独立に1～7の整数である)

【請求項 2】

一般式(1)において、1、m、n、p、q及びrが各々独立に1～3の整数である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

一般式(1)において、X¹及びX²が、エチレン基又はプロピレン基である請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

(A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の配合量が、(A) 成分及び(B) 成分の総量100重量部に対し、(A) 成分が40～80重量部、(B) 成分が20～60重量部、(C) 成分が0.1～20重量部である請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

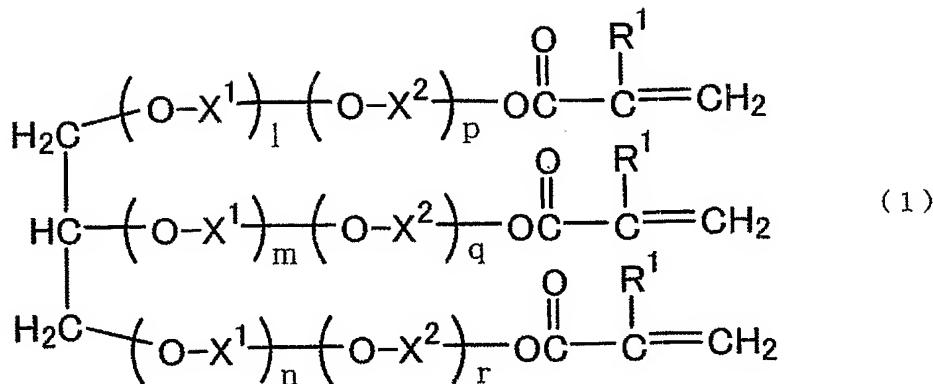
【請求項 5】

(B) 成分中の必須成分である前記一般式(1)で表される光重合性化合物の配合割合が、(B) 成分の総量に対して5～60重量%である請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一般式(1)で表される光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物の層を支持体上に塗布及び乾燥してなる感光性エレメント。

【化2】



(式中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのX¹及び3つのX²は各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示し、同一鎖上にあるX¹とX²は互いに異なるアルキレン基であり、1、m、n、p、q及びrは、各々独立に1～7の整数である)

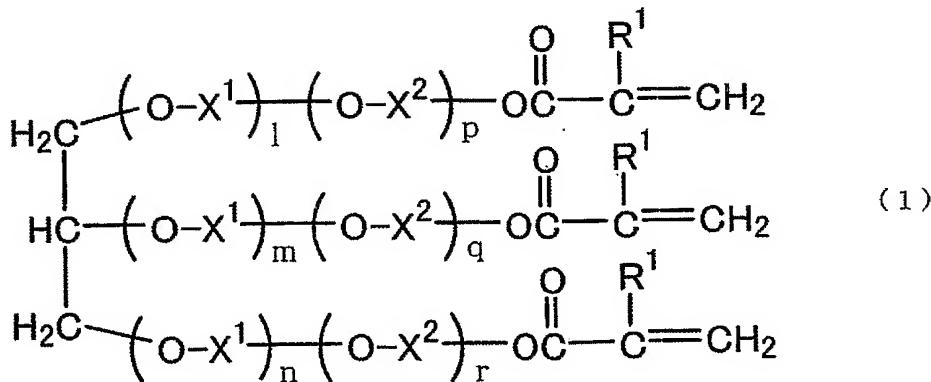
【請求項 7】

波長365nmの紫外線に対する感光性樹脂組成物の層の透過率が、5～75%である請求項6記載の感光性エレメント。

【請求項 8】

【請求項1】回路形成用基板上に、(A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一般式(1)で表される化合物を必須成分として含む光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物の層を形成し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

【化3】



(式中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのX¹及び3つのX²は各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示し、同一鎖上にあるX¹とX²は互いに異なるアルキレン基であり、1、m、n、p、q及びrは、各々独立に1～7の整数である)

【請求項 9】

回路形成用基板上に、(A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一般式(1)で表される化合物を必須成分として含む光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物の層を形成し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去したレジストパターンを介して、回路形成用基板をエッチング又はめっきして所望の回路を形成することを特徴とするプリント配線板の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、プリント配線板、金属の精密加工等の分野に用いられるレジストとして支持体と感光性樹脂組成物の層からなる、感光性エレメントが用いられている。感光性エレメントは、一般に支持体上に感光性樹脂組成物の層を積層し、多くの場合、更に、該感光性樹脂組成物の層上に保護用のフィルムを積層することにより形成される。

【0003】

感光性エレメントの用途は、大きく分けると、回路形成用とソルダレジスト用の2種類に分けられる。

【0004】

回路形成用の感光性エレメントは、サブトラクティブ法又はエッチドフォイル法と呼ばれる方法により回路を形成するのに用いられる。サブトラクティブ法とは、表面とスルーホールの内壁が銅層で覆われたガラスエポキシ基板等の回路形成用基板を用い、余分な銅をエッチングにより取り除いて回路を形成する方法であり、この方法はさらにテンティング法と呼ばれる方法とめっき法と呼ばれる方法に分けられる。

【0005】

テンティング法とは、チップ部品搭載のための銅スルーホールをレジストで保護し、エッチング、レジスト剥離を経て回路形成を行うものであり、このためレジストの被膜強度は強いことが望ましい。一方、めっき法とは、テンティング法と逆に、スルーホール部及び回路となるべき部分を除いてレジストを被覆し、レジストで覆われていない部分の銅表面を半田めっきし、レジスト剥離して、半田めっきのパターンを形成し、この半田めっきのパターンをエッチング液に対するレジストとしてエッチングを行い、回路の形成を行うものである。

【0006】

テンティング法においては、エッチング液をレジストと銅の間に浸潤させないために、レジストと銅の密着性が重要である。レジストと銅の間にエッチング液が浸潤すると、所望する部分の銅がエッチングされてしまい、回路の断線などが起こる。

【0007】

テンティング法と同様にめっき法においても、めっきをレジストと銅の間に潜らせないために、レジストと銅の密着性が重要である。レジストと銅の間にめっきが潜ると、所望しない部分にもめっきのパターンが形成されてしまい、その後のエッチングで所望しない部分の銅が残存することになる。

【0008】

サブトラクティブ法の感光性エレメントを用いてプリント配線板を作製する方法は、次の通りである。

【0009】

まず保護フィルムを剥離した後、銅張積層板等の回路形成用基板上に、感光性エレメントを積層する。次に、必要により支持体を剥離し、配線パターンマスクフィルム等のポジト又はネガフィルムを通して露光し、露光部のレジストを硬化させる。露光後に支持体がある場合は必要に応じて支持体を剥離し、現像液により未露光部分の感光性樹脂組成物の層を溶解若しくは分散除去し、回路形成用基板上に硬化レジスト画像を形成する。感光性樹脂組成物の層としては、現像液としてアルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型と、有機溶剤を用いる溶剤現像型が知られているが、近年環境問題ないし費用の点からアルカリ現像

型感光性エレメントの需要が伸びている。現像液は、通常、ある程度感光性樹脂組成物の層を溶解する能力がある限り使用され、使用時には現像液中に感光性樹脂組成物が溶解又は分散される。

【0010】

また、露光、現像により形成された硬化レジストはエッチング、あるいはめっき後に水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液により剥離される。剥離速度は作業性、取扱性及び生産性の観点から速いことが好ましい。

【0011】

さらに、近年プリント配線の高密度化に伴い、銅基板とパターン形成された感光性樹脂組成物との接触面積が小さくなるため、現像、エッチング又はめっき処理工程で優れた接着力、機械強度、耐薬品性、柔軟性等が要求されると共に解像度が要求される。この種の特性のうち、耐薬品性を向上させるのに、例えば、スチレン系单量体を共重合したバインダーポリマーを用いたものが、特許文献1～5等に記載されている。

【0012】

しかしながら、これらのレジストにおいては耐薬品性を向上させているため、レジストの硬化膜の機械強度は向上するが、逆に柔軟性が低下し、機械的衝撃性に劣る傾向がある。

【0013】

【特許文献1】特公昭54-25957号公報

【0014】

【特許文献2】特公昭55-38961号公報

【特許文献3】特開平2-289607号公報

【特許文献4】特開平4-285960号公報

【特許文献5】特開平4-347859号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の課題は、密着性及び解像度が優れる感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線版の製造法を提供することにある。

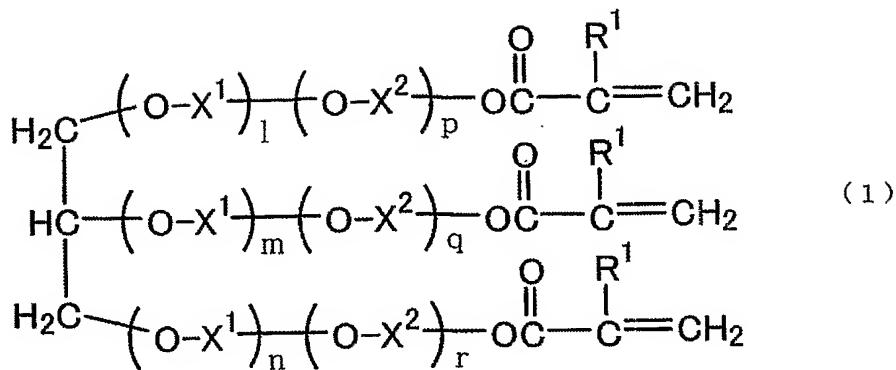
【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、上記課題を解決するために、(A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一般式(1)で表される化合物を必須成分として含む光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0017】

【化1】



(式中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのX¹及び3つのX²は各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示し、同一鎖上にあるX¹とX²は互いに異なるアルキレン基であり、1、m、n、p、q及びrは、各々独立に1～7の整数である)

【0018】

また、一般式(1)において、1、m、n、p、q及びrが各々独立に1～3の整数である前記感光性樹脂組成物が好ましい。更に、一般式(1)において、X¹及びX²が、それぞれエチレン基及びプロピレン基であることが好ましい。

【0019】

また、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の配合量が、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対し、(A)成分が40～80重量部、(B)成分が20～60重量部、(C)成分が0.1～20重量部であることが好ましい。また、(B)成分中の必須成分である前記一般式(1)で表される光重合性化合物の配合割合が、(B)成分の総量に対して5～60重量%であることが好ましい。また、本発明は、(A)バインダーポリマー、(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一般式(1)で表される化合物を必須成分として含む光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物の層を支持体上に塗布及び乾燥してなる感光性エレメントに関する。また、波長365nmの紫外線に対する感光性樹脂組成物の層の透過率が、5～75%であるものが好ましい。

【0020】

また、本発明は、回路形成用基板上に、(A)バインダーポリマー、(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一般式(1)で表される化合物を必須成分として含む光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物の層を形成し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法に関する。

【0021】

また、本発明は、回路形成用基板上に、(A)バインダーポリマー、(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一般式(1)で表される化合物を必須成分として含む光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物の層を形成し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去したレジストパターンを介して、回路形成用基板をエッチング又はめっきして所望の回路を形成することを特徴とするプリント配線板の製造法に関する。

【発明の効果】

【0022】

本発明の感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造

法及びプリント配線板の製造法は、密着性及び解像度を向上させることができる効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0024】

なお、本発明における（メタ）アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、（メタ）アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

【0025】

本発明における（A）バインダーポリマーとしては、特に制限はなく、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0026】

上記（A）バインダーポリマーは、例えば、重合性单量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記重合性单量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の α -一位若しくは芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル- n -ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸グリシジルエステル、2,2,2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、 α -ブロモ（メタ）アクリル酸、 α -クロロ（メタ）アクリル酸、 β -フリル（メタ）アクリル酸、 β -ースチリル（メタ）アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマール酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、一般式（2）で表される化合物及びこれらの化合物のアルキル基に水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換した化合物等が挙げられる。



（式中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は炭素数1～12のアルキル基を示す）

上記一般式（2）中の R^3 で示される炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、これらの構造異性体等が挙げられる。上記一般式（2）で表される单量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸プロピルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸ベンチルエステル、（メタ）アクリル酸ヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸ヘプチルエステル、（メタ）アクリル酸オクチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸ノニルエステル、（メタ）アクリル酸デシルエステル、（メタ）アクリル酸ウンデシルエステル、（メタ）アクリル酸ドデシルエステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0027】

また、本発明における（A）成分であるバインダーポリマーは、アルカリ現像性の見地から、カルボキシル基を含有させることができが好ましく、例えば、カルボキシル基を有する重合性单量体とその他の重合性单量体をラジカル重合させることにより製造することができる。

る。また、本発明における(A)成分であるバインダーポリマーは、密着性及び剥離特性の見地からスチレン又はスチレン誘導体を重合性单量体として含有させることが好ましい。

【0028】

上記スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として、密着性及び剥離特性を共に良好にするには、スチレン又はスチレン誘導体の含有量を全重合性単量体中、2～40重量%とすることが好ましく、3～28重量%とすることがより好ましく、5～27重量%とすることが特に好ましい。この含有量が2重量%未満では、密着性が劣る傾向があり、40重量%を超えると、剥離片が大きくなり、剥離時間が長くなる傾向がある。

[0029]

上記 (A) バインダーポリマーの重量平均分子量は、20,000~300,000であることが好ましく、40,000~150,000であることがより好ましい。重量平均分子量が、20,000未満では耐現像液性が低下する傾向があり、300,000を超えると現像時間が長くなる傾向がある。

[0 0 3 0]

前記 (A) バインダーポリマーの酸価は、30~250 mg KOH/g であることが好ましく、50~200 mg KOH/g であることがより好ましい。この酸価が 30 mg KOH/g 未満では現像時間が遅くなる傾向があり、250 mg KOH/g を超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。

[0 0 3 1]

これらのバインダーポリマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。2種類以上を組み合わせて使用する場合のバインダーポリマーとしては、例えば、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の2種類以上のバインダーポリマーなどが挙げられる。

[0 0 3 2]

本発明における (B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物は、前記一般式 (1) を必須成分として使用される。一般式 (1) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、解像度の見地から水素原子であることが好ましい。また、前記一般式 (1) 中、3つ X^1 及び X^2 は各々独立に炭素数2～6のアルキレン基である。炭素数2～6のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トライメチレン基、ブチレン基、アミレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。ここで、ブチレン基、アミレン基及びヘキシレン基には異性体構造が存在するが、本発明に使用されるものは1つの構造に限定されるものではない。密着性及び剥離時間の見地から、エチレン基又はプロピレン基であることが好ましい。また、同一鎖状にある X^1 と X^2 は互いに異なるアルキレン基である。また、前記一般式 (1) 中、1、m、n、p、q 及び r は各々独立に1～7の整数であり、密着性及び剥離時間の見地から、1～6であることが好ましく、1～4であることがより好ましく、1～3であることが特に好ましい。また、 $-(O-X^1)$ 一及び $-(O-X^2)$ 一の繰り返し単位がそれぞれ2以上の時、2つ以上の X^1 及び2以上の X^2 は、各々同一でも相違していてもよく、2つ以上の X^1 及び2以上の X^2 (が各々2種以上のアルキレン基で構成される場合、2種以上の $-(O-X^1)$ 一及び $-(O-X^2)$ 一は、ランダムに存在してもよいし、ブロック的に存在してもよい。

[0 0 3 3]

また、本発明において、前記一般式(1)で表される化合物と、その他の(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物を組み合わせて使用することができる。前記一般式(1)で表される化合物以外の(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、特に制限はないが、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2,2-ビス(4-(α -アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、ノニ

ルフェニルジオキシアルキレン（メタ）アクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0034】

前記2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシトリエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシテトラエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシヘキサエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシヘプタエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシオクタエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシノナエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシデカエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシウンデカエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシドデカエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシトリデカエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシテトラデカエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシペンタデカエトキシ）フェニル）プロパン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0035】

2, 2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパンは、BPE-500（新中村化学工業（株）製、商品名）として商業的に入手可能であり、2, 2-ビス（4-（メタクリロキシペンタデカエトキシ）フェニル）プロパンは、BPE-1300（新中村化学工業（株）製、商品名）として商業的に入手可能である。

【0036】

本発明における（C）成分の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン-1、2-メチル-1-【4-（メチルチオ）フェニル】-2-モルフォリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナントラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジ（メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2-（o-フルオロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（p-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス（9, 9'-アクリジニル）ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物などが挙げられる。

【0037】

また、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体において、2つの2, 4, 5-ト

リアリールイミダゾールのアリール基の置換基は同一で対称な化合物を与えてよいし、相違して非対称な化合物を与えてよい。また、ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸の組み合わせのように、チオキサントン系化合物と3級アミン化合物とを組み合わせてもよい。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0038】

前記(A)バインダーポリマーの配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、40～80重量部とすることが好ましく、45～70重量部とすることがより好ましい。この配合量が40重量部未満では光硬化物が脆くなり易く、感光性エレメントとして用いた場合に、塗膜性が劣る傾向があり、80重量部を超えると光感度が不充分となる傾向がある。

【0039】

前記(B)光重合性化合物の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、20～60重量部とすることが好ましく、30～55重量部とすることがより好ましい。この配合量が20重量部未満では光感度が不充分となる傾向があり、60重量部を超えると光硬化物が脆くなる傾向がある。

【0040】

(B)成分中の必須成分である前記一般式(1)で表される光重合成化合物の配合割合は、(B)成分の総量に対して、5～60重量%であることが好ましく、10～50重量%であることがより好ましく、15～40重量%であることが特に好ましい。この配合割合が、5重量%未満では、密着性が劣る傾向があり、60重量%を超えると剥離に要する時間が長くなる傾向がある。

【0041】

前記(C)光重合開始剤の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、0.2～10重量部であることがより好ましい。この配合量が0.1重量部未満では光感度が不充分となる傾向があり、20重量部を超えると露光の際に感光性樹脂組成物の層の表面での吸収が増大して内部の光硬化が不充分となる傾向がある。

【0042】

また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、マラカイトグリーン等の染料、トリプロモメチルフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して各々0.01～20重量部程度含有することができる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0043】

本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30～60重量%程度の溶液として塗布することができる。

【0044】

本発明の感光性樹脂組成物は、金属面上に液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるが、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。上記金属としては、特に制限はないが、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金等が挙げられるが、レジストとの密着性及び電子伝導性の見地から銅、銅系合金又は鉄系合金であることが好ましい。

【0045】

また、感光性樹脂組成物の層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1～100μmであることが好ましく、1～50μmであることがより好ましい。この厚みが1μm未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100μmを超えると本発明の効果が小さくなる。

なり、接着力及び解像度が低下する傾向がある。

【0046】

また、波長365nmの紫外線に対する感光性樹脂組成物の層の透過率は、5～75%であることが好ましく、7～60%であることがより好ましく、10～40%であることが特に好ましい。この透過率が5%未満では密着性が劣る傾向があり、75%を超えると解像度が劣る傾向がある。上記透過率は、UV分光計により測定することができ、上記UV分光計としては、例えば、(株)日立製作所製228A型Wビーム分光光度計等が挙げられる。

【0047】

上記感光エレメントとして使用する場合の支持体は、厚みが5～25μmであることが好ましく、8～20μmであることがより好ましく、10～16μmであることが特に好ましい。この厚みが5μm未満では現像前の支持体剥離の際に破ける傾向があり、25μmを超えると解像度が低下する傾向がある。

【0048】

上記支持体のヘーズは0.001～5.0であることが好ましく、0.001～2.0であることがより好ましく、0.01～1.8であることが特に好ましい。このヘーズが2.0を超えると、解像度が低下する傾向がある。上記ヘーズはJIS K 7105に準拠して測定したものであり、例えば、NDH-1001DP(日本電色工業(株)製、商品名)等の市販の濁度計などで測定が可能である。

【0049】

上記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムなどが挙げられる。

【0050】

前記感光エレメントとして使用する場合の保護フィルムは、厚みが5～30μmであることが好ましく、10～28μmであることがより好ましく、15～25μmであることが特に好ましい。この厚みが5μm未満ではラミネートの際に保護フィルムが破れる傾向があり、30μmを超えると廉価性に劣る傾向がある。

【0051】

上記保護フィルムのフィルム長手方向の引張強さは13MPa以上であることが好ましく、13～100MPaであることがより好ましく、14～100MPaであることが特に好ましく、15～100MPaであることが非常に好ましく、16～100MPaであることが極めて好ましい。この引張強さが13MPa未満ではラミネートの際に保護フィルムが破れる傾向がある。

【0052】

上記保護フィルムのフィルム幅方向の引張強さは9MPa以上であることが好ましく、9～100MPaであることがより好ましく、10～100MPaであることが特に好ましく、11～100MPaであることが非常に好ましく、12～100MPaであることが極めて好ましい。この引張強さが9MPa未満ではラミネートの際に保護フィルムが破れる傾向がある。

【0053】

上記引張強さはJIS C 2318-1997(5.3.3)に準拠して測定することができ、例えば、東洋ポールドワイン(株)製商品名テンシロン等の市販の引張強さ試験機などで測定が可能である。

【0054】

また、これら支持体及び保護フィルムは、後に感光性樹脂組成物の層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであってはならないが、必要に応じて除去が可能な程度の処理を行ってもよい。更にこれらの支持体及び保護フィルムは必要に応じて帯電防止処理が施されていてもよい。

【0055】

このようにして得られる支持体と感光性樹脂組成物の層との2層を有する感光性エレメント及び支持体と感光性樹脂組成物の層と保護フィルムとの3層有する感光性エレメントは、例えば、そのままロール状に巻き取って貯蔵される。

【0056】

上記感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造する方法としては、例えば、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光性樹脂組成物の層を加熱しながら回路形成用基板に圧着することにより積層する方法などが挙げられ、密着性及び追従性の見地から減圧下で積層することが好ましい。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。感光性樹脂組成物の層の加熱温度は70～130℃とすることが好ましく、圧着圧力は、0.1～1.0MPa程度(1～10kgf/cm²程度)とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物の層を前記のように70～130℃に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

【0057】

このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物の層は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が画像状に照射される。この際、感光性樹脂組成物の層上に存在する支持体が透明の場合には、そのまま、活性光線を照射してもよく、また、不透明の場合には、除去することが好ましい。活性光線の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射する公知の光源が挙げられる。また、他にも写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いることができる。

【0058】

次いで、露光後、感光性樹脂組成物の層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、ウエット現像、ドライ現像等で未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造する。ウエット現像の場合は、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により現像する。現像液としては、アルカリ性水溶液等の安全かつ安定であり、操作性が良好なものが好ましく用いられる。

【0059】

上記アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられる。また、現像に用いるアルカリ性水溶液としては、例えば、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましく挙げられる。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物の層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

【0060】

上記水系現像液としては、水又はアルカリ水溶液と一種以上の有機溶剤とからなる。ここでアルカリ物質としては、前記物質以外に、例えば、ホウ砂、メタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1、3-プロパンジオール、1、3-ジアミノプロパノール-2、モルホリン等が挙げられる。現像液のpHは、レジストの現像が充分にできる範囲でできるだけ小さくすることが好ましく、pH 8～12とすることが好ましく、pH 9～10とすることがより好ましい。

【0061】

上記有機溶剤としては、例えば、三アセトンアルコール、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基をもつアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。有機溶剤の濃度は、通常、2～90重量%とすることが好ましく、その温度は、現像性にあわせて調整することができる。また、水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量混入することもできる。

【0062】

前記有機溶剤系現像液としては、例えば、1,1,1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、引火防止のため、1～20重量%の範囲で水を添加することが好ましい。また、必要に応じて2種類以上の現像方法を併用してもよい。現像の方式としては、例えば、ディップ方式、バトル方式、高圧スプレー方式等のスプレー方式、ブラッシング、スラッピング等が挙げられ、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

【0063】

現像後の処理として、必要に応じて60～250℃程度の加熱又は0.2～10mJ/cm²程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用いてもよい。

【0064】

現像後に行われる金属面のエッチングには、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッティング溶液、過酸化水素系エッティング液等を用いることができるが、エッチファクタが良好な点から塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。

【0065】

本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、めっき等の公知方法で処理する。上記めっき法としては、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイストローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル-塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどが挙げられる。

【0066】

次いで、レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～10重量%水酸化ナトリウム水溶液、1～10重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられ、これらを単独で使用してもよいし、併用してもよい。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよい。

【実施例】

【0067】

以下、本発明を実施例により説明する。

（実施例1～2及び比較例1～2）

表1に示す（A）成分、（B）成分、（C）成分及びその他の添加剤成分を同表に示す混合比（重量比）で混合し、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0068】

【表1】

構成	材料	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
(A) 成分	バインダーポリマー*1	60 *2	60 *2	60 *2	60 *2
(B) 成分	A-GLY-0606PE *3	10	—	—	—
	A-GLY-0909PE *4	—	10	—	—
	BPE-500 *5	30	30	40	—
	APG-400 *6	—	—	—	40
(C) 成分	2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体	3.0	3.0	3.0	3.0
	N, N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン	0.15	0.15	0.15	0.15
発色 剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.5	0.5	0.5	0.5
	トリブロモフェニルスルfonyl	0.5	0.5	0.5	0.5
染料	マラカイトグリーン	0.05	0.05	0.05	0.05
溶剤	メチルエチルケトン	10	10	10	10
	トルエン	10	10	10	10
	メタノール	5	5	5	5

【0069】

*1：メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ステレン=28/60/12（重量比）の共重合物をメチルセルソルブ/トルエン=6/4（重量比）に不揮発成分50重量%になるよう溶解させた溶液（バインダーポリマーの物性；重量平均分子量60,000、ガラス転移温度124℃、酸価68mgKOH/g）

*2：固体分としての重量部

*3：前記一般式(I)中において、R¹=水素原子、X¹=プロピレン基、X²=エチレン基、1+m+n=6、p+q+r=6（平均値）である化合物、新中村化学工業（株）製商品名

*4：前記一般式(I)中において、R¹=水素原子、X¹=プロピレン基、X²=エチレン基、1+m+n=9、p+q+r=9（平均値）である化合物、新中村化学工業（株）製商品名

*5：BPE-500:2,2'-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、新中村化学工業（株）製商品名

*6：APG-400：ポリプロピレングリコールジアクリレート（プロピレングリコール鎖の繰返し数=7（平均値））、新中村化学工業（株）製商品名

次いで、得られた感光性樹脂組成物の溶液を、16μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（ヘーズ：1.7%、商品名GS-16、帝人（株）製）上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥した後、ポリエチレン製保護フィルムで保護し感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物の層の乾燥後の膜厚は、30μmであった。

【0070】

一方、銅箔（厚み35μm）を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板（

日立化成工業（株）製、商品名MCL-E-679）の銅表面を、#600相当のブラシを持つ研磨機（三啓（株）製）を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張り積層板を80℃に加温し、その銅表面上に前記感光性樹脂組成物の層を保護フィルムを剥がしながら110℃のヒートロールを用い1.5m/分の速度でラミネートした。

【0071】

密着性は、ストーファーの21段ステップタブレットを有するフォトツールと密着性評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が6/400~47/400（単位：μm）の配線パターンを有するフォトツールを密着させ、ストーファーの21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が7.0となるエネルギー量で露光を行った。ここで、密着性は、現像処理によってラインの欠け、剥がれ及び撲れのないライン幅の最も小さい値により評価した。密着性の評価は数値が小さいほど良好な値であり、その結果を表2に示した。

【0072】

また、解像度は、ストーファーの21段ステップタブレットを有するフォトツールと解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が6/6~47/47（単位：μm）の配線パターンを有するフォトツールを密着させ、ストーファーの21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が7.0となるエネルギー量で露光を行った。ここで、解像度は、現像処理によって未露光部をきれいに除去することができたライン幅間のスペース幅の最も小さい値により評価した。解像度の評価は数値が小さいほど良好な値であり、その結果を表2に示した。

【0073】

また、ストーファー21段ステップタブレットで7段を示す露光量で、露光、現像し、クロスカット試験（JIS-K-5400）を行い、結果を表2に示した。クロスカット試験とは、感光性エレメントが積層された回路形成用基板の中央に、カッターガイドを用いて、直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引き、1cm²の中に100個の正方形ができるように碁盤目状の切り傷をつけ、傷の状態を評価することである。なお、切り傷は、カッターナイフの刃先を感光性エレメントに対して35~45度の範囲の一定角度に保ち、感光性樹脂組成物の層を貫通して回路形成用基板に届くように、切り傷1本について0.5秒かけて等速に引く。傷の状態の評価は以下の通りである。

【0074】

10点：切り傷の1本ごとが細く、両面が滑らかであり、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれがない。

【0075】

8点：切り傷の交点にわずかな剥がれがあり、正方形の一目一目には剥がれがなく、欠損部の面積が全正方形面積の5%以内である。

【0076】

6点：切り傷の両側と交点とに剥がれがあり、欠損部の面積が全正方形面積の5~15%である。

【0077】

4点：切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積が全正方形面積の15~35%である。

【0078】

2点：切り傷による剥がれの幅が4点よりも広く、欠損部の面積が全正方形面積の35~65%である。

【0079】

0点：欠損部の面積が全正方形面積の65%以上である。

【0080】

【表2】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
密着性 (μm)	20	20	25	25
解像度 (μm)	35	35	35	40
クロスカット性	10	10	8	8

【0081】

表2から明らかなように、実施例1～2は、密着性及び解像度が優れ、かつクロスカット性も良好である。

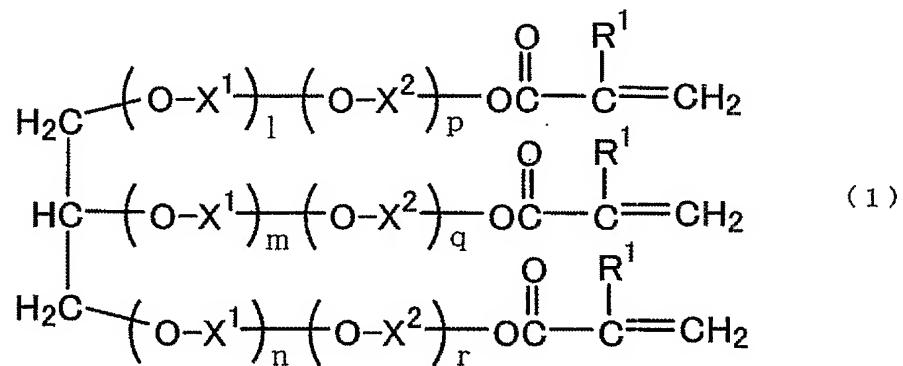
【書類名】要約書

【要約】

【課題】密着性及び解像度に優れる感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法を提供すること。

【解決手段】本発明の感光性樹脂組成物は、(A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する一般式(1)で示される化合物を必須成分として含む光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有することを特徴とする。

【化2】



(式中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのX¹及び3つのX²は各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示し、同一鎖上にあるX¹とX²は互いに異なるアルキレン基であり、1、m、n、p、q及びrは、各々独立に1～7の整数である)

【選択図】なし

特願 2004-029266

出願人履歴情報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日 1993年 7月27日

[変更理由] 住所変更

住所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
氏名 日立化成工業株式会社